

(5)

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

(11)

Offenlegungsschrift**29 16 201**

(21)

Aktenzeichen: P 29 16 201.4

(22)

Anmeldetag: 21. 4. 79

(43)

Offenlegungstag: 30. 10. 80

(31)

Unionspriorität:

(32) (33) (31) —

(54)

Bezeichnung: Verfahren zur Trimerisierung von Diisocyanaten

(71)

Anmelder: Chemische Werke Hüls AG, 4370 Marl

(72)

Erfinder: Disteldorf, Josef, Dipl.-Chem. Dr.; Hübel, Werner, Dipl.-Chem. Dr.; Wolf, Elmar, Dipl.-Chem. Dr.; 4690 Herne

2916201

Marl, den 17.04.1979

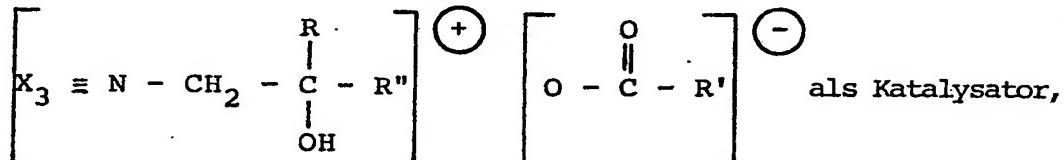
CHEMISCHE WERKE HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT
M a r l

Unser Zeichen: O.Z. 3527-H

Verfahren zur Trimerisierung von Diisocyanaten

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Trimerisierung von Diisocyanaten in Gegenwart von quarternären Ammoniumsalzen organischer Säuren der allgemeinen Formel



5 in der X gleiche oder verschiedene aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder heterocyclische Kohlenwasserstoffreste eines quarternären Ammonium-Stickstoffs sind oder 2X mit dem quarternären Stickstoff einen gegebenenfalls ein oder mehr Heteroatome enthaltenden Ring bzw. 3X über ein gemeinsames Heteroatom mit dem quarternären Stickstoff einen Ring bilden, R ein Rest aus der Gruppe Alkyl-, Cycloalkyl- und Aralkyl- sowie R + R'' gemeinsam ein C - C -Alkylenrest ist und R' Wasserstoff, eine Hydroxylgruppe, und ein gegebenenfalls oxyalkylhaltiger C - C -Alkylrest und R'' = R oder Wasserstoff ist, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man den Trimerisierungskatalysator in einer Menge von 0,02 - 0,1 Gew.% bezogen auf das Gewicht

030044 / 0352

- 2 -

der zu trimerisierenden Verbindung einsetzt, und die Trimerisierung in einem Temperaturbereich von 40 - 120°C, vorzugsweise 60 - 90°C, durchführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Trimerisierung nur bis zu einem Umsatz von 45 % durchführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Trimerisierung kontinuierlich in einem kühlbaren rohrförmigen Reaktor unter gleichzeitiger Zudosierung von katalysatorhaltigem monomerem Isocyanat durchführt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das nicht umgesetzte monomere Isocyanat durch eine Dünnschichtdestillation entfernt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Trimerisierung aromatische Diisocyanate einsetzt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Trimerisierung aliphatische Diisocyanate einsetzt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Trimerisierung cycloaliphatische Diisocyanate einsetzt.
- 25 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das cycloaliphatische Diisocyanat 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexylamin ist.

2916201

3.

Marl, den 17.04.1979

CHEMISCHE WERKE HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT
M a r l

Unser Zeichen: O.Z. 3527-H

Verfahren zur Trimerisierung von Diisocyanaten

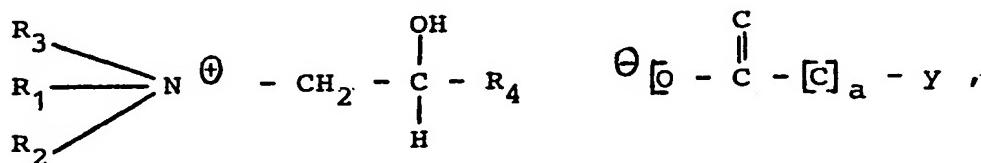
Beschreibung und Beispiele

Die Trimerisierung von Isocyanaten ist eine bekannte Reaktion. Als Katalysatoren für die Trimerisierung von organischen Isocyanaten werden in der Literatur eine Vielzahl von chemisch sehr verschiedenartigen Verbindungen beschrieben. So können als Trimerisierungskatalysatoren Metallverbindungen aus der Gruppe Salze, Basen und homöopolare Metallverbindungen, wie Metallnaphthenate, Na-Benzoat in Dimethylformamid (DMF), Erdalkaliacetate, -formiate und -carbonate, Metallalkoxide, AlCl_3 und Fe-Acetylacetonat eingesetzt werden. Diese lassen sich aus den Reaktionsprodukten, den Isocyanuraten, nur sehr schwierig, beziehungsweise schlecht oder überhaupt nicht abtrennen. Sie verbleiben vielmehr in den Reaktionsprodukten.

030044/0352

- 2 -
4.

- Aus der Gruppe der Basen und Salze haben vor allem quarternäre Ammoniumbasen und quarternäre Ammoniumsalze als Trimerisierungskatalysatoren für Isocyanate zunehmendes Interesse gefunden. So werden beispielsweise in der
- 5. GB-PS 837 120 quarternäre Ammoniumbasen, in der US-PS 3 980 594 quarternäre Ammoniumsalze anorganischer und organischer O-Säuren mit einem pK von mindestens 2 (in wässriger Lösung), in der US-PS 3 862 150 quarternäre Ammoniumsalze aus tertiären Aminen und α -substituierten Carbonsäuren als
 - 10. Trimerisierungskatalysatoren für Isocyanate beschrieben.
 - In der DE-OS 26 31 733 wird ein Verfahren zur Förderung von Kondensations- und/oder Polymerisationsreaktionen von organischen Isocyanaten beschrieben, wobei man zur Förderung der Reaktion der organischen Isocyanate eine katalytische
 - 15. Menge eines quarternären N-(Hydroxyalkyl)-ammoniumsalzes der allgemeinen Formel



- in der $a \geq 0$ oder 1; R_1, R_2, R_3, R_4 z.B. gleiche oder verschiedene aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische
- 20. Kohlenwasserstoffreste und Y H oder Alkyl bedeuten, einsetzt.

- Diese quarternären Ammoniumsalze dienen vor allem zur Herstellung von geschäumten Kunststoffen durch Umsetzen von aromatischen Diisocyanaten mit Polyolen. Im Gegensatz zu den meisten für die Herstellung von Isocyanuratschäumen
- 25. vorgeschlagenen bekannten Katalysatoren fördern die in der DE-OS 26 31 733 beschriebenen keine zu schnelle Reaktion

- 2 -

.5.

des Polyols mit dem Isocyanat auf Kosten der Trimerisierung des Isocyanats. Man erhält dadurch Polyisocyanurat-Polyurethanschäume mit gleichmäßigem Aufbau (keine "Nesterbildung").

- 5 Bei den aus aromatischen Diisocyanaten und Polyolen mit Hilfe der quarternären Ammoniumsalze hergestellten geschäumten Kunststoffen handelt es sich um Produkte, die außer geringe Mengen Rest-OH oder -NCO keine reaktiven Gruppen mehr enthalten. Es ist somit nicht erforderlich,
10 15 den Katalysator nach der Reaktion aus dem Reaktionsprodukt zu entfernen.

Bei der Herstellung von Isocyanuraten durch Trimerisierung eines Isocyanats mit mehr als einer NCO-Gruppe im Molekül muß dagegen sehr darauf geachtet werden, daß der Trimerisierungskatalysator nach der Reaktion aus dem Reaktionsprodukt (Isocyanuratgruppen enthaltendes Polyisocyanat) entfernt bzw. deaktiviert wird. Beim Erhitzen reagieren 15 20 25 nämlich die freien NCO-Gruppen dieser Isocyanurate in Gegenwart des Trimerisierungskatalysators noch weiter. Es bilden sich höhermolekulare, Isocyanuratringe enthaltende Polyisocyanate. Mit zunehmender Reaktion tritt sogar Vernetzung ein. Aus diesem Grunde ist es auch verständlich, warum ein noch katalysatorhaltiges Isocyanurat, das noch über Alkylengruppen am Triazinring gebundene NCO-Gruppen enthält, zur gezielten Weiterreaktion mit Polyolen oder Polyaminen nicht eingesetzt werden kann.

Das Ziel bei jeglicher Herstellung von Isocyanuraten aus Diisocyanaten muß daher die vollständige Entfernung des Katalysators nach beendeter Trimerisierung sein. Aus diesem 30 Grunde scheiden die in der DE-OS 26 31 733 beanspruchten

- 4 -

. 6 .

Katalysatoren für die Herstellung von Trimerisaten aus Diisocyanaten, die zur Herstellung eines kalthärtenden lösungsmittelhaltigen Polyurethan-2-Komponentenlackes Verwendung finden, aus. Versucht man nämlich, aliphatische 5 wie auch aromatische Diisocyanate entsprechend den in der DE-OS 26 31 733 gemachten Angaben zu trimerisieren, so stellt man fest, daß bei Zugabe des Katalysators zum Diisocyanat sich ein Niederschlag bildet. Dieser verschwindet auch beim Erhitzen auf 40 - 60°C nicht; bei dieser Temperatur erfolgt unter starker Wärmeentwicklung die Isocyanuratbildung. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich auch bei intensiver Kühlung dabei auf ca. 100°C. Der Katalysator ist auch im Reaktionsprodukt noch nachweisbar. Der Katalysator ist über eine OH/NCO-Reaktion im Reaktionsprodukt eingebaut 10 und läßt sich aus diesem auch nicht abtrennen. Er beeinträchtigt einmal stark die Lagerstabilität der Isocyanuratgruppen-enthaltenden Isocyanate und zum anderen deren 15 gezielte kontrollierte Weiterreaktion mit Polyolen.

Weiterhin stellt man fest, daß die nach DE-OS 26 31 733 20 trimerisierten aliphatischen oder aromatischen Diisocyanate unangenehm nach Aminen riechen. Diisocyanate lassen sich zwar im Labormaßstab nach den in der DE-OS 26 31 733 gemachten Angaben trimerisieren. Solche trimerisierten Diisocyanate scheiden allerdings für die Herstellung eines 25 lösungsmittelhaltigen 2-Komponenten-PUR-Lackes aus den bereits erwähnten Gründen aus.

Eine wirtschaftliche Trimerisierung von Polyisocyanaten, speziell von Diisocyanaten, mittels der in der DE-OS 26 31 733 beschriebenen Katalysatoren in technischen Mengen 30 scheitert:

- 5 -

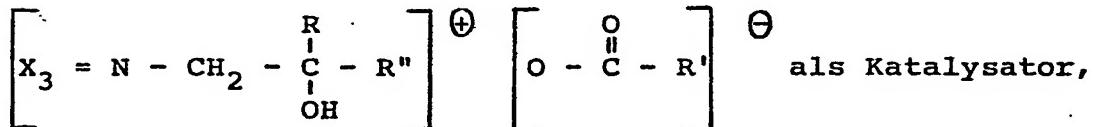
. 7 .

1. an der großen abzuführenden Reaktionswärme und
2. am Katalysatorniederschlag im Reaktionsprodukt und den sich daraus ergebenden Auswirkungen auf das trimerisierte Diisocyanat.

5

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß man Diisocyanate in Substanz in beliebig großen technischen Mengen auch ohne die für das Verfahren nach der DE-OS 26 31 733

- 10 beschriebenen Nachteile produzieren kann, wenn man das Verfahren zur Trimerisierung von Diisocyanaten in Gegenwart von quarternären Ammoniumsalzen organischer Säuren der allgemeinen Formel



- 15 in der X gleiche oder verschiedene aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder heterocyclische Kohlenwasserstoffreste eines quarternären Ammonium-Stickstoffs sind oder 2X mit dem quarternären Stickstoff einen gegebenenfalls ein oder mehr Heteroatome enthaltenden Ring bzw. 3X über ein gemeinsames Heteroatom mit dem quarternären Stickstoff einen Ring bilden,
 20 R ein Rest aus der Gruppe Alkyl-, Cycloalkyl- und Aralkyl sowie R + R' Wasserstoff, eine Hydroxylgruppe, und ein gegebenenfalls oxyalkylhaltiger C₁ - C₁₂-Alkylrest und R'' = R oder Wasserstoff ist, so führt, daß man von dem Trimerisierungskatalysator nur maximal $\frac{1}{10} - \frac{1}{50}$
- 25 der Menge einsetzt, d.h. 0,1 - 0,02 Gew.-%, vorzugsweise 0,08 - 0,04 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der zu trimerisierenden Verbindung und die Trimerisierung in einem Temperaturbereich von 40 - 120°C, vorzugsweise 60 - 90°C, durchführt.

- 6 -
- 8 -

Die Trimerisierung läßt sich dann bei diesen Temperaturen innerhalb von 1 - 60 Minuten durchführen.

Dieser Effekt war überraschend und unerwartet, da man von vornherein bei einer solchen geringen Katalysatorkonzentration mit keiner Aktivität des Katalysators mehr rechnen konnte.

Durch die Trimerisierung gemäß dem vorliegenden Verfahren werden Verbindungen erhalten, die 1 oder mehr Isocyanurtringe haben. Verbindungen dieser Art sind in der Literatur beschrieben.

Die Trimerisierung kann chargenweise wie auch kontinuierlich durchgeführt werden.

Für die Herstellung von monomerfreien Isocyanuraten kommen grundsätzlich zwei Verfahren infrage:

- 15 1. vollständige Umsetzung des Diisocyanats in Substanz und Entfernen des Katalysators durch Extraktion mit einem Lösungsmittel, in dem das Isocyanurat kaum, das Diisocyanat dagegen gut löslich ist und
- 20 2. teilweise Umsetzung des Diisocyanats und Entfernung des nicht umgesetzten Diisocyanats im Vakuum durch Dünnschichtdestillation.

In der Praxis hat sich die unter 2. skizzierte Verfahrensweise durchgesetzt. Für die Herstellung des Diisocyanat-freien Isocyanurats aus dem Diisocyanat bedeutet das, daß man das Diisocyanat bis zu einem Isocyanuratgehalt, der die

030044/0352

- 7 -
9.

Förderung des Reaktionsgemisches im flüssigen Zustand noch zuläßt, trimerisiert und in einem nachfolgenden Verfahrensschritt das freie Diisocyanat im Vakuum durch Dünnschichtdestillation abtrennt.

- 5 Bei der charge weisen Trimerisierung der Diisocyanate nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wurden das Diisocyanat und 0,02 - 0,1 Gew.-Teile des beschriebenen Katalysators unter guter Rührung in einem geschlossenen Reaktionsgefäß auf über 40 - 60°C, aber nicht über 120°C, vorzugsweise auf
- 10 70 - 90°C, erhitzt. Der Reaktionsablauf wurde kontinuierlich mit Hilfe des Brechungsindices, der ein direktes Maß für den Umsetzungsgrad des Diisocyanats ist, bestimmt. Bei einem Diisocyanat-Umsatz von ca. 45 %, bezogen auf das eingesetzte Diisocyanat, wurde die Reaktion durch Kühlung
- 15 des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur abgebrochen. Bei Raumtemperatur waren solche Diisocyanat/Isocyanurat-Gemische lagerbeständig. Zur Abtrennung des nicht umgesetzten, d.h. des monomeren Diisocyanats und des Katalysators wurde das Reaktionsgemisch dann der Dünnschichtverdampfung zugeführt.
- 20 Die so hergestellten Isocyanurate hatten einen NCO-Gehalt von ca. 10 - 22 % und einem Monomergehalt < 0,7 %.

Als besonders vorteilhaft hat es sich gezeigt, die Trimerisierung von Diisocyanaten in einem kontinuierlich arbeitenden kühlbaren Reaktor unter kontinuierlicher, gleichzeitiger Zudosierung des Diisocyanats und des Trimerisierungskatalysators bei 40 - 120°C und innerhalb von 1 - 7 Minuten durchzuführen. Als sehr zweckmäßig hat sich ein rohrförmiger Reaktor in Form einer Reaktionsschlange mit einem kleinen Durchmesser zur Erreichung hoher Strömungsgeschwindigkeiten erwiesen. Weiterhin ist es sehr vorteilhaft, das Diisocyanat/Katalysatorgemisch vor Eintritt in die Reaktionsschlange auf ca. 60°C zu erhitzen.

030044 / 0352

ORIGINAL INSPECTED

- 8 -
• 10 •

Die Reaktionsschlange kann beispielsweise auch in 2 - 3 Zonen geteilt sein, die unabhängig voneinander geheizt oder gegebenenfalls gekühlt werden können, wobei in der 1. Zone das Vorwärmen der Einsatzstoffe (Diisocyanat + 5 Katalysator) auf Reaktionstemperatur, in der zweiten Aufrechterhaltung der Reaktionstemperatur durch teilweises Abführen der Reaktionswärme und in der 3. Zone die Abkühlung des Reaktionsgemisches erfolgt. Sollte das Reaktionsgemisch ohne Zwischenlagerung gleich der Dünnschicht- 10 destillation zugeführt werden, kann die Abkühlung in der 3. Zone entfallen.

Entscheidend bei dieser kontinuierlichen Herstellung von trimerisierten Diisocyanaten ist die Zudosierung des Katalysators. Als besonders zweckmäßig hat sich erwiesen, 15 wenn vor Eintritt in die Reaktionsschlange die Einsatzprodukte intensiv gemischt werden.

Die Temperatur der Reaktionsschlangenabschnitte wählt man zweckmäßigerweise so, daß die Vorwärmzone ca. 40 - 60°C, die Reaktionszone 70 - 120°C, vorzugsweise 70 - 90°C, und 20 die Abkühlzone 20 - 40°C hat. Bei einem Durchsatz von 40 - 120 kg/h Diisocyanat pro 0,5 cm² Reaktorquerschnitt lässt sich dann leicht ein Diisocyanat-Umsatz von ca. 35 - 45 % erzielen. Diese Temperaturbedingungen sind jedoch jeweils den erforderlichen Bedingungen für das zu trimerisierende Diisocyanat anzupassen. 25

Die Verweilzeit des Diisocyanat-Katalysator-Gemisches in der Reaktionsschlange beträgt ca. 1 - 7 Minuten. Innerhalb dieser Zeit sind von dem Diisocyanat ca. 35 - 45 % in die trimerisierte Form überführt worden. Zur Entfernung des 30 nicht umgesetzten Diisocyanats wird das Reaktionsgemisch, wie bereits erwähnt, dann einer Dünnschichtverdampfung

030044/0352

ORIGINAL INSPECTED

- 8 -
• 11.

unterworfen. Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Katalysatoren sind alle quarternären Ammoniumsalze, wie sie in der vorveröffentlichten DE-OS 26 31 733 in den dort angegebenen Mengen beschrieben werden. Zur exakteren

- 5 Dosierung der geringen Katalysatormengen kann es vorteilhaft sein, den Katalysator in einem geeigneten organischen Lösungsmittel zu lösen. Geeignet sind solche, die keine funktionellen Gruppen tragen, die Reaktionen mit den Isocyanatgruppen bei den Trimerisierungsbedingungen ein-
- 10 gehen können.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise weitgehend lösungsmittelfrei durchgeführt. Die oben genannten geringen, gegebenenfalls zur Auflösung des Katalysators dienenden Lösungsmittelmengen stören die Trimerisierung nicht.

- 15 Als Ausgangsverbindungen, die zur Trimerisierung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, eignen sich beispielsweise Polyisocyanate, insbesondere Di-isocyanate, wie aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, d.h. arylsubstituierte aliphatische, und aromatische Diisocyanate, wie sie beispielsweise in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 14/2, Seite 61 - 70 und dem Artikel von W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie 562 75 - 136, beschrieben werden, wie 1,2-Athylendiisocyanat, 1,4-Tetramethylendiisocyanat,
- 20 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylendiisocyanat (TMDI), 1,9-Diisocyanato-5-methyl-nonan, 1,8-Diisocyanato-2,4-dimethyloctan, 1,12-Dodecan-diisocyanat, ω,ω' -Diisocyanatodipropyläther, Cyclobuten-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und 1,4-diisocyanat,
- 25 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexylamin (Isophoron-diisocyanat (IPDI)), 1,4 Diisocyanatomethyl-2,3,5,6-tetra-
- 30 methyl-cyclohexan, Decahydro-8-methyl-(1,4-methanol-

030044/0352

ORIGINAL INSPECTED

- 10 -

. 12.

naphthalin-2 (oder 3) 5-ylendimethylendiisocyanat, Hexa-
 hydro-4,7-methano-indan-1 (oder 2). 5 (oder 6) ylendimethylene-
 diisocyanat, Hexahydro-4,7-methanoindan-1 (oder 2)
 5 (oder 6) ylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylen-
 5 diisocyanat, Perhydro-2,4' und/oder -4,4'-diphenyl-methan-
 diisocyanat, 4,4'-Diisocyanato-3,3',5,5'-tetramethyl-dicyclo-
 hexylmethan, 4,4'-Diisocyanato-2,2',3,3',5,5',6,6'-octo-
 methyl-dicyclohexylmethan, ω,ω' -Diisocyanato-1,4-diäthyl-
 benzol, 1,3- bzw. 1,4-Phenylendiisocyanat, 1,4-Diiso-
 10 cyanato-2,3,5,6-tetra-methylbenzol, 1,4-Diisocyanatomethyl-
 2,3,5,6-tetramethyl-benzol, 4,4'-Diisocyanato-diphenyl,
 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dichlor-diphenyl, 4,4'-Diisocyanato-
 3,3'-dimethoxy-diphenyl, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyl-
 diphenyl, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-diphenyl-diphenyl,
 15 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, 4,4'-Diisocyanato-3,3',
 5,5'-tetra-methyl-diphenylmethan, 4,4'-Diisocyanato-2,2',
 3,3', 5,5',6,6'-octo-methyl-diphenylmethan, Naphthylen-
 1,5-diisocyanat, Toluylendiisocyanate, wie Toluyl-2,4-
 und 2,6-diisocyanat, N,N'-(4,4'-Dimethyl-3,3'-diisocyanato-
 20 diphenyl)-uretdion, m-Xylylen-diisocyanat, sowie beliebige
 Gemische dieser Verbindungen. Weitere geeignete Isocyanate
 werden in dem genannten Artikel in den Annalen auf
 Seite 122 f beschrieben. Besonders bevorzugt werden in
 der Regel die technisch leicht zugängigen aliphatischen,
 25 cycloaliphatischen oder aromatischen Diisocyanate sowie
 deren isomere Gemische.

Die erfundungsgemäß hergestellten isocyanatgruppenhaltigen Isocyanurate stellen wertvolle Zwischenprodukte zur Herstellung von Polyurethanen dar.

- 11 - 13.

A. Herstellung der als Katalysatoren eingesetzten N-(Hydroxyalkyl)-ammoniumsalze

Beispiel A1

- In einen mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen 1 l-Dreihalskolben wurden 232 g Dipropylenglykol (DPG) und 90 g Eisessig gegeben. In diese Mischung wurden dann bis zu einer Gewichtszunahme von 87 g Trimethylamin eingeleitet. Anschließend wurden langsam bei 25°C unter intensiver Rührung 87 g Propylenoxid (PO) zugegeben.
- Nach Beendigung der PO-Zugabe wurde die Mischung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt, dann im Vakuum innerhalb von 6 h bei 45°C die nicht umgesetzten flüchtigen Materialien abgezogen. Es blieb ein Rückstand mit einem Gewicht von 484 g zurück.
- Unter Anwendung der oben beschriebenen Verfahrensweise wurden weitere Verbindungen hergestellt, deren Zusammensetzung in der folgenden Tabelle I (Beispiel A2 – A8) zusammengestellt ist.

Tabelle I: Trimerisierungskatalysatoren

Beispiel	Amin	Säure	Alkylenoxid	Lösungsmittel
A2	Trimethylamin	Essigsäure	Propylenoxid	Dipropylenglykol
A3	Trimethylamin	Ameisensäure	Propylenoxid	Dipropylenglykol
A4	Chinuclidin	Essigsäure	Glycidol	Dipropylenglykol
A5	N,N'-Endo-äthylen piperazin	Ameisen-säure	Propylenoxid	keine
A6	N-Methyl-morpholin	Cyanessig-säure	Propylenoxid	Dipropylenglykol
A7	Trimethylamin	Dichlor-essigsäure	Äthylenoxid	Wasser und Methanol
A8	Trimethylamin	2-Äthyl-hexansäure	Propylenoxid	Dipropylenglykol

030044 / 0352

ORIGINAL INSPECTED

- 12 - 14.

Fortsetzung Tabelle I:

NMR-Analyse				
	Mol-% quaternärer Stickstoff	Mol-% tertiärer Stickstoff	Mol-% Dipropylenglykol	Beispiel
5	46,5	0,00	53,5	A2
	41,5	0,00	58,5	A3
	38,1	0,00	61,9	A4
	55,0-29,0 mono	0,00	16,0	A5
	30,6	22,2	47,0	A6
	100	0,00	0,00	A7
	59,0	0,00	41,0	A8

B. Trimerisierung von Diisocyanaten mit den unter A. beschriebenen Katalysatoren

15 1. Kontinuierliche Herstellung

Die kontinuierliche Herstellung von partiell trimerisierten Diisocyanaten (bis zu ca. 35 - 45 %igen Umsätzen) erfolgte in einem Rohrschlangenreaktor bei 60 - 120°C und mit einer Verweilzeit von ca. 1 - 7 Minuten. Der Schlangenreaktor bestand aus zwei Heizzonen und einer Kühlzone, wobei in der 1. Heizzone zunächst das Vorwärmen der Einsatzstoffe (Diisocyanate + Katalysatoren) auf Reaktionstemperatur erfolgte und in der zweiten Zone die Reaktionstemperatur durch teilweises Abführen der Reaktionswärme auf dieser Reaktionstemperatur gehalten wurde; in der Kühlzone wurde das Reaktionsgemisch auf Temperaturen unterhalb von 40°C gekühlt.

Die in einem Vormischer intensiv gerührten Diisocyanat/Katalysator-Gemische traten mit ca. 30°C in die Aufheizschlange, die mit 85 - 90°C heißem Öl beheizt wurde. Nach dem Durchströmen der Aufheizschlange hatten die Diisocyanat-

030044/0352

ORIGINAL INSPECTED

- 15 -
15.

Katalysator-Gemische bei einer Verweilzeit von ca. 0,8 - 1,5 Minuten eine Temperatur von ca. 80 - 85°C und waren bereits zu 7,5 - 10 % trimerisiert.

Die weitere Umsetzung der Diisocyanate von 7,5 - 10 % auf maximal 35 - 45 % erfolgte dann bei 80 - 90°C.

Hierbei sind ca. 84 Kilojoule pro kg Durchsatz abzuführen. In der nachgeschalteten Kühlslange wurde anschließend das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur unterhalb 40°C abgekühlt.

Die für diese Versuche zur Herstellung von partiell trimerisierten Diisocyanaten verwendete Schlangenkombination hatte folgende Dimensionierung:

	Innendurchmesser (mm)	Länge (m)	Inhalt (l)
Aufheizschlange	10	7	0,6
	6	3	
Reaktionsschlange	14	9	1,4
Kühlslange	14	18	2,8

Nach Verlassen der Kühlslange hatte das Reaktionsgemisch bei einer in den nachfolgenden Tabellen IIa + b angegebenen Verweilzeit einen NCO-Gehalt, der einem Diisocyanat-Umsatz von ca. 35 - 45 % entsprach.

Der Umsatz zur trimerisierten Form kann durch laufende Kontrolle der Brechungsindices vorgenommen werden.

Brechungsindices für IPDI im Bereich von etwa 1,4950 - 1,4990 entsprechen etwa einem Umsatz in der Größenordnung von 35 - 45 %.

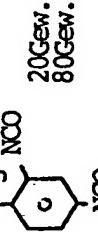
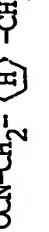
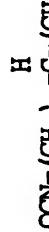
Die Abtrennung der nicht umgesetzten Diisocyanate von der trimerisierten Form erfolgte kontinuierlich im Vakuum in einer Vor- und einer Hauptverdampferstufe, wobei die Destillate jeweils erneut zur Trimerisierung eingesetzt wurden.

030044/0352

2916201

16.

Tabelle IIa: Kontinuierliche Trimerisierung verschiedener Diisocyanate

Beispiel	eingesetztes Isocyanat	Katalysator (Gew.-%), bezogen auf eingesetztes Diisocyanat		Durchsatz kg/h	Verweilzeit (min) in der Reaktionsschlange
		Gew.-%	Kat.-Beispiel		
B1	TMDI	0,05	A1	40	2,10
B2	TMDI	0,03	A2	60	1,39
B3	TMDI	0,02	A8	50	1,76
B4	OCN-(CH ₂) ₆ -NCO	0,04	A1	70	1,20
B5	OCN-(CH ₂) ₆ -NCO	0,02	A2	45	1,86
B6	OCN-(CH ₂) ₆ -NCO	0,05	A3	49	1,77
B7		0,06	A2	45	1,86
B8	OCN-CH ₂ -  -CH ₂ -NCO	0,07	A3	60	1,39
B9		0,08	A8	75	1,12
B10		0,01	A1	60	1,39
B11	OCN-CH ₂ -  -CH ₂ -NCO	0,02 0,01	A2 A8	65 60	1,29 1,39
B12	OCN-(CH ₂) ₄ ^H -C(CH ₃) ₄ -NCO	0,05	A1	70	1,20
B13	OCN-  -CH ₂ -  -NCO	0,08	A2	65	1,29

030044 / 0352

ORIGINAL INSPECTED

2916201

17.

Fortsetzung Tabelle IIIa

Temperatur (°C) der Heizzone - HZ			Brechungsindex n_D^{25} nach			Dünnschichtdestillative Aufarbeitung des partiell trimerisierten Disocyanats - Zs.-Setzung des Rückstands		
HZ 1	HZ 2	HZ 3	HZ 1	HZ 2	HZ 3		% NCO	Monomer-Gehalt
86	85	33	1,4690	1,4770	1,4775		16,9	<0,6
87	86	32	1,4683	1,4765	1,4770		16,8	<0,6
87	86	32	1,4672	1,4661	1,4755		17,0	<0,7
86	86	33	1,4570	1,4661	1,4668		21,0	<0,5
87	86	32	1,4564	1,4653	1,4658		21,4	<0,5
88	87	33	1,4573	1,4668	1,4676		20,9	<0,6
87	86	32	1,5187	1,5261	1,5270		11,3	<0,5
87	86	33	1,5193	1,5266	1,5273		11,5	<0,6
87	86	33	1,5198	1,5273	1,5283		11,5	<0,6
87	86	33	1,5712	1,5781	1,5789		21,5	<0,7
87	86	32	1,5729	1,5794	1,5803		21,0	<0,6
86	85	32	1,5701	1,5778	1,5781		21,3	<0,7
86	86	32	1,4901	1,4961	1,4970		19,5	<0,7
87	86	33	1,4610	1,4695	1,4706		15,4	<0,6
88	87	33	1,5025	1,5092	1,5097		14,3	<0,6

030044 / 0352

Tabelle IIb: Kontinuierliche Trimerisierung von IPDI in Abhängigkeit von Katalysator und Verweilzeit

Beispiel	Katalysator bezogen auf IPDI Gew. %	Kat.-Bsp.	Durchsatz kg/h	Verweilzeit (min) in Reakt.-Schlange	Temperatur (°C) Heizzone - HZ			Brechungsindex nd25 nach HZ 1 HZ 2 HZ 3			Dünnsschichtdestillative Aufarbeitung des partiell trimerisierten IPDI Zs. des Rückstandes		
					HZ 1	HZ 2	HZ 3				% NCO	Monomer-Gehalt %	
14	0,080	A1	45	1,86	85	85	34	1,4900	1,4961	1,4970	17,38	0,5	
15	0,079	A2	40	2,10	94	84	38	1,4905	1,4948	1,4952	17,50	0,5	
16	0,062	A2	60	1,39	85	85	34	1,4890	1,4958	1,4964	17,45	0,2	
17	0,070	A2	60	1,39	86	87	35	1,4888	1,4974	1,4981	17,25	0,3	
18	0,081	A2	75	1,12	86	87	39	1,4859	1,4934	1,4939	17,51	0,2	
19	0,080	A2	70	1,20	86	86	38	1,4870	1,4952	1,4965	17,3	0,3	
20	0,055	A2	40	2,10	80	80	32	1,4878	1,4959	1,4962	17,44	0,4	
21	0,065	A3	70	1,20	86	86	34	1,4891	1,4869	1,4975	17,43	0,4	
22	0,057	A8	40	2,10	85	85	33	1,4880	1,4956	1,4960	17,40	0,3	
23	0,057	A8	60	1,39	86	86	33	1,4870	1,4952	1,4958	17,42	0,4	
24	0,062	A8	65	1,29	87	86	34	1,4882	1,4960	1,4963	17,40	0,5	

030044 / 0352

ORIGINAL INSPECTED

- 18.

2916201

2. Diskontinuierliche HerstellungBeispiel 25

500 Gew.-Teile 2,2,4 bzw. 2,4,4-Trimethylhexamethylen-
diisocyanat-1,6 (1:1-Gemisch = TMDI) und 0,02 Gew.-Teile
5 des Katalysators des Beispiels A2 von Tabelle I wurden
unter intensiver Rührung miteinander gemischt und an-
schließend auf 75°C erhitzt. Nach ca. 50 Minuten Er-
hitzungsdauer betrug der NCO-Gehalt des Reaktionsgemisches
nur noch 31 %. Zur Entfernung des nicht umgesetzten TMDI
10 wurde das Reaktionsgemisch bei 180°C/2,14 Pa im Dünn-
schichtverdampfer destilliert. Das Reaktionsprodukt
(Rückstand der Dünnschichtverdampfung) hatte einen NCO-
Gehalt von 16,9 % und einen Monomergehalt von <0,6 %. Die
Viskosität des Isocyanatoisocyanurats betrug bei Raum-
15 temperatur 540 Pa·s, bei 40°C 90 Pa·s, bei 60°C 12 Pa·s, bei
80°C 3,3 Pa·s und bei 100°C 0,2 Pa·s.

Beispiel 26

500 Gew.-Teile TMDI (siehe Beispiel 25) und 0,05 Gew.-Teile
des Katalysators des Beispiels A8 von Tabelle I wurden
20 unter intensiver Rührung miteinander gemischt und an-
schließend auf 70°C erhitzt. Nach ca. 40 Minuten Erhitzungs-
dauer betrug der NCO-Gehalt des Reaktionsgemisches 32,1 %.
Zur Entfernung des nicht umgesetzten TMDI wurde das
Reaktionsgemisch bei 180°C/2,14 Pa im Dünnschichtver-
25 dampfer ebenfalls destilliert. Das Reaktionsprodukt (Rück-
stand der Dünnschichtverdampfung) hatte einen NCO-Gehalt
von 17,1 % und einen Monomergehalt von <0,7 %.

ORIGINAL INSPECTED

030044/0352

- 18 - . 20.

Beispiel 27

1000 Gew.-Teile Hexamethylendiisocyanat und 0,03 Gew.-Teile des Katalysators des Beispiels A3 von Tabelle I wurden unter intensiver Rührung miteinander gemischt und anschließend auf 80°C erhitzt. Nach 60 Minuten Erhitzungsdauer betrug der NCO-Gehalt des Reaktionsgemisches 37 %. Zur Entfernung des nicht umgesetzten Hexamethylendiisocyanats wurde das Reaktionsgemisch bei 140°C/15,7 Pa im Dünnschichtverdampfer destilliert. Das Reaktionsprodukt (Rückstand der Dünnschichtverdampfung) hatte einen NCO-Gehalt von 20,8 % und einen Monomergehalt von <0,6 %; seine Viskosität bei Raumtemperatur betrug 14 Pa·s, bei 40°C 3,5 Pa·s und bei 60°C 1 Pa·s.

Beispiel 28

15 1000 Gew.-Teile 3(4),8(9)-Diisocyanatomethyl-tricyclo-(5,2,1,0^{2,6})-decan (TCDI) und 0,04 Gew.-Teile des Katalysators des Beispiels 25 wurden unter intensiver Rührung miteinander gemischt und anschließend auf 75°C erhitzt. Nach 50 Minuten Erhitzungsdauer betrug der NCO-Gehalt des Reaktionsgemisches 27,5 %. Die Isolierung des Isocyanato-isocyanurats erfolgte wie in den Beispielen 25 - 27 durch Dünnschichtverdampfung.

Rückstand der Dünnschichtverdampfung: % NCO : 11,6

Monomergehalt (%): 0,7

25 Viskosität Pa·s
bei 120°C : 400
bei 140°C : 140

Beispiel 29

30 1000 Gew.-Teile 1,4-Diisocyanatomethyl-cyclohexan wurden mit 0,02 Gew.-Teile Katalysator des Beispiels A2 aus Tabelle I intensiv miteinander gemischt und auf 80°C

erhitzt. Nach 60 Minuten Erhitzungsdauer betrug der NCO-Gehalt des Reaktionsgemisches 33 %. Die Isolierung des Isocyanatoisocyanurats erfolgte wie in den Beispielen 25 - 27 durch Dünnschichtverdampfung.

5	Rückstand der Dünnschichtverdampfung:	% NCO	:	19,5
		Monomerengehalt (%):	:	0,7
		Viskosität Pa·s		
		bei 120°C :	:	4,3

bei 140°C :	:	1,0
-------------	---	-----

10 Beispiel_30

500 Gew.-Teile Isophorondiisocyanat und 0,025 Gew.-Teile des Katalysators des Beispiels A2 von Tabelle I wurden unter intensiver Rührung miteinander gemischt und anschließend auf 80°C erhitzt. Nach ca. 60 Minuten Erhitzungsdauer betrug der NCO-Gehalt des Reaktionsgemisches 30,5 %. Zur Entfernung des nicht umgesetzten IPDI wurde das Reaktionsgemisch bei 190°C/6,7 Pa im Dünnschichtverdampfer destilliert. Das Reaktionsprodukt (Rückstand der Dünnschichtverdampfung) hatte einen NCO-Gehalt von 17,4 % und einen Monomerengehalt von <0,6 %. Der Schmelzpunkt des Isocyanatoisocyanurats betrug 86 - 90°C, die Viskosität bei 120°C 140 Pa·s und bei 140°C 41 Pa·s.

*

Beispiel_31

500 Gew.-Teile IPDI und 0,3 Gew.-Teile des Katalysators des Beispiels A3 von Tabelle I wurden unter intensiver Rührung miteinander gemischt und anschließend auf 70°C erhitzt. Nach ca. 20 minütiger Erhitzungsdauer betrug der NCO-Gehalt des Reaktionsgemisches 29,8 %. Das Reaktionsgemisch wurde dann wie in Beispiel 30 weiterbehandelt.

30 Das vom IPDI befreite Isocyanatoisocyanurat des IPDI hatte einen NCO-Gehalt von 17,3 % und einen Monomerengehalt von <0,7 %.

- 20 -

. 22 .

Beispiel 32

500 Gew.-Teile IPDI und 0,05 Gew.-Teile des Katalysators
des Beispiels A8 von Tabelle I wurden unter intensiver
Rührung miteinander gemischt und anschließend auf 70°C
5 erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 15 Minuten betrug
der NCO-Gehalt des Reaktionsgemisches 30,4 %. Das Reak-
tionsgemisch wurde dann wie in den Beispielen 30 - 31
weiterbehandelt.

Das Reaktionsprodukt (Rückstand der Dünnschichtverdampfung)
10 enthielt einen NCO-Gehalt von 17,2 % und einen Monomer-
gehalt von <0,5 %.

Die Herstellung der Trimerisierungskatalysatoren ist
bekannt.

Bei den üblichen Verfahren zur Herstellung von N-(Hydroxy-
15 alkyl)-ammoniumsalzen vermischt man äquivalente Mengen
eines tertiären Amins, einer Carbonsäure und eines Alkylen-
oxids, was man vorzugsweise in einem geeigneten Lösungs-
mittel, wie Dipropylenglykol, durchführen kann. Die Reak-
tion wird dann bei einer Temperatur im Bereich von
20 25 - 60°C und bei etwa Atmosphärendruck durchgeführt, obwohl
man auch bei höheren Drücken arbeiten kann, beispielsweise
bei Drücken von bis zu 35 Atmosphären. Das vorstehende
Beispiel A1 verdeutlicht eine typische Herstellungsweise.
Bei den weiteren Beispielen A2 - A8 ist die gleiche Ver-
25 fahrensweise angewandt worden, wobei auch geringfügige
Änderungen hinsichtlich der Temperatur, der Auswahl des
Lösungsmittels oder der Anwendung des Lösungsmittels möglich
sind.

Als tertiäre Amine, die durch Umsetzen mit dem Alkylenoxid
30 und der Carbonsäure zur Herstellung der erfindungsgemäß
verwendetem Katalysatoren eingesetzt werden können, kann

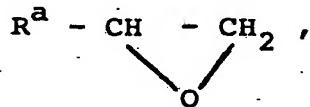
030044 / 0352

ORIGINAL INSPECTED

- 21 -
- 23 -

man jene Amine nennen, die eine bis drei Hydroxyalkylgruppen und ein oder mehrere Alkylgruppen, Cycloalkylgruppen oder Arylgruppen an das Stickstoffatom gebunden aufweisen. Besonders bevorzugte tertiäre Amine dieser Art

- 5 sind unter anderem Trimethylamin, N-Dimethyl-N-hydroxyäthylamin; N-Benzyl-N-dimethylamin, Triäthylamin, N-Di(hydroxyäthyl)-N-phenylamin, Triäthanolamin, N-Cyclohexyl-N-dimethylamin, N-Methylmorpholin, N,N'-Endoäthylenpiperazin-(1,4-Diaza-bicyclo-octan-[2,2,2]) und Chinuclidin.
- 10 Von den Alkylenoxiden, die mit den tertiären Aminen umgesetzt werden können, sind besonders die aliphatischen hervorzuheben, wie Äthylenoxid, Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, Butadiendioxid, Methylglycidäther, Äthylglycidäther, Propylglycidäther, Alkylglycidäther, n-Butylglycidäther,
- 15 2-Äthylhexylglycidäther, Diglycidäther u.a., Glycidol und Alkylenoxide mit längeren Ketten (die im Handel unter der Bezeichnung "Nedox" von Ashland Chemical Company erhältlich sind) der allgemeinen Formel



- 20 in der R^a für eine langkettige Alkylgruppe oder eine Mischung solcher Gruppen mit bis zu 15 Kohlenstoffatomen steht, die cycloaliphatischen, Cyclohexenoxid, Cyclopentadienoxid, Vinylcyclohexendioxid, Dicyclopentadiendioxid, sowie die aromatischen Epoxide, wie Styroloxid,
- 25 Phenylglycidäther u.a.

Das Anion des gewünschten quarternären Ammoniumsalzes kann irgendeine Carbonsäure sein. So erhält man die Verbindungen der genannten allgemeinen Formel mit Fettsäuren

2916201

- 22 -
- 24 .

mit kurzer bis langer Kette, mit substituierten aliphatischen Säuren und mit aromatischen Carbonsäuren. Besonders bevorzugte Säuren sind Ameisensäure, Essigsäure, Cyanessigsäure, chlorierte Essigsäure, Hexansäure sowie die geradkettigen oder verzweigten Heptansäuren, Octansäuren, 2-Aethylhexansäure, Decansäuren und Hexadecansäuren; Neosäuren, wie 3,3-Dimethyl-butansäure u.ä.

Durch Carbonylierung der entsprechenden quarternären Ammoniumalkoholate oder -phenolate mit CO_2 kann man auch Alkylkohlensäuresalze bzw. Phenylkohlensäuresalze erhalten.

*

030044 / 0352

THIS PAGE BLANK (USPTO)